

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082808 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C04B 35/565, 35/584

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000174

(22) Date de dépôt international :
27 janvier 2005 (27.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0400898 30 janvier 2004 (30.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 31-33
Rue de la Fédération, F-75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DEZ, Ro-
muald** [FR/FR]; 3 Rue de Jonchery, F-51600 SUIPPES
(FR). **HERLIN-BOIME, Nathalie** [FR/FR]; 24 Route de
Monlhéry, F-91400 ORSAY (FR).

(74) Mandataires : **INTES, Didier** etc.; Cabinet Beau de
Loménie, 158 Rue de l'Université, F-75340 PARIS Cedex
07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SINTERABLE NANOPOWDER CERAMIC MATERIAL AND METHOD FOR SYNTHESIS THEREOF

(54) Titre : NANOPOUDRE CERAMIQUE APTE AU FRITTAGE ET SON PROCÉDE DE SYNTHÈSE

(57) Abstract: The invention relates to the synthesis of a directly sinterable multielement powder Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O, wherein E, F and G are three distinct metal elements different from Si and at least a, b, or c are non-equal to zero. The inventive nanopowder is producible by laser pyrolysis of an aerosol comprising at least one metal precursor, a hexamethyldisilazane Si₂C₆NH₁₉ used as a unique solvent of said at least one metal precursor and a silane SiH₄. Each grain of the obtainable nanopowder contains all Si, C, N, E_a, F_b, G_c and O elements and the nanopowder chemical composition in terms of equivalent stoichiometric compounds is such that a free carbon content is less than 2 mass % and SiO₂ content is less than 10 mass %. The inventive nanopowder is used for producing a composite ceramic material Si₃N₄/SiC.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O directement apte au frittage, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul. Cette nanopoudre est obtenue par pyrolyse laser d'un aérosol comprenant au moins un précurseur métallique, de l'hexaméthylidisilazane Si₂C₆NH₁₉ utilisé comme unique solvant dudit au moins un précurseur métallique, et du silane SiH₄. Chaque grain de la nanopoudre obtenue contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c, et O, et la composition chimique de la nanopoudre en terme de composés stoechiométriques équivalents est telle que la teneur en carbone libre est inférieure à 2% en masse et la teneur en SiO₂ inférieure à 10% en masse. Utilisation de cette nanopoudre pour la fabrication d'une céramique composite Si₃N₄/SiC.



WO 2005/082808 A1

Nanopoudre céramique apte au frittage et son procédé de synthèse

L'invention concerne un procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments directement apte au frittage. L'invention concerne également
5 une nanopoudre multiéléments et un procédé de fabrication d'une céramique composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ dans lequel on utilise la nanopoudre multiéléments précitée.

Les céramiques composites structurales $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ présentent des propriétés telles qu'une résistance élevée à la rupture, une résistance aux
10 hautes températures et une faible densité, qui les rendent particulièrement intéressantes pour des applications mettant en jeu des contraintes thermiques et mécaniques, par exemple dans l'industrie aérospatiale ou automobile. Ces céramiques $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ont cependant vu leur développement freiné par leur grande difficulté de mise en forme. En effet, une telle mise en forme nécessite
15 une étape de frittage, suivie généralement d'une étape d'usinage qui s'avère être longue, délicate et coûteuse en raison de la dureté de ces céramiques.

Le frittage se définit communément comme un traitement à haute température donnant une cohésion mécanique au produit fritté : les particules de produit se rapprochent et se soudent, le produit se densifie avec diminution
20 de la porosité et retrait linéaire.

Dans la pratique, le frittage d'une céramique consiste essentiellement en un traitement thermique par chauffage de la poudre de céramique en présence ou non d'ajouts de frittage, accompagné ou non d'un pressage de ladite poudre.

25 Les ajouts de frittage permettent l'apparition d'une phase liquide en surface des grains de poudre, conduisant à la densification de la céramique

Dans le cas des céramiques composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, il est connu d'utiliser une nanopoudre de céramique contenant du Silicium (Si), du Carbone (C) et de l'azote (N), notée nanopoudre Si/C/N, de réaliser une barbotine pour
30 mélanger cette nanopoudre avec des ajouts de frittage nanométriques ou non, généralement Al_2O_3 et Y_2O_3 , de sécher cette barbotine et de procéder

finalement au frittage. L'étape de mélange de la nanopoudre avec les ajouts de frittage est cependant toujours délicate et la répartition des ajouts n'est jamais homogène. Or, cette mauvaise répartition peut être à l'origine de défauts dans la céramique finale, qui dégradent ses propriétés.

5 Pour éliminer cette étape de mélange critique, une solution est d'incorporer les éléments d'ajouts de frittage directement lors du processus de synthèse de la poudre. Pour ce faire, on réalise un mélange liquide contenant les éléments Si, C et N, avec des précurseurs métalliques comprenant les éléments d'ajout de frittage, par exemple l'aluminium (Al), l'oxygène (O) et
10 l'yttrium (Y). Un aérosol contenant tous les éléments précités est alors généré à partir de ce mélange liquide. Cet aérosol, mélangé à un gaz, est ensuite envoyé au travers d'un faisceau laser et on récupère une nanopoudre multiéléments Si/C/N/Al/Y/O produite lors de l'interaction entre le laser et le mélange. Pour désigner cette dernière étape, on parle de pyrolyse laser.

15 Ainsi, il est connu de synthétiser des nanopoudres Si/C/N/Al/O à partir de mélange liquide d'hexaméthylidisilazane $\text{Si}_2\text{C}_6\text{NH}_{19}$, noté ci-après HMDS, d'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, d'isopropoxyde d'aluminium $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$, ainsi que des nanopoudres Si/C/N/Al/Y/O à partir de mélange liquide d'HMDS, d'isopropanol, d'isopropoxyde d'aluminium, et d'isopropoxyde d'yttrium $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Y}$. Ces
20 mélanges liquides sont pulvérisés au moyen d'un générateur d'aérosol et injectés dans un réacteur, où ils subissent une pyrolyse laser. On notera que l'HMDS réagissant lentement avec l'isopropanol, il est nécessaire de soumettre rapidement le mélange à un traitement, une fois qu'il est réalisé.

 Dans ce procédé de synthèse connu, malgré l'inconvénient précité, la
25 présence de l'isopropanol est considérée comme indispensable car on estime que l'isopropanol favorise la solubilité des isopropoxydes solides dans l'HMDS liquide, et qu'il diminue la viscosité des mélanges liquides obtenus, ce qui permet, d'une part, d'obtenir une nébulisation homogène du mélange et, d'autre part, d'obtenir un mélange approprié pour être utilisé dans un
30 générateur d'aérosol, c'est-à-dire un mélange liquide de viscosité suffisamment faible contenant le moins possible de composés solides non-dissous.

Un exemple de nanopoudre, notée nanopoudre B, obtenue par ce procédé de synthèse connu, est donné dans la dernière ligne du tableau de la figure 1. La nanopoudre obtenue étant essentiellement amorphe, la composition chimique est exprimée en pourcentages élémentaires en masse, ce qui correspond à l'analyse élémentaire. A partir de cette composition élémentaire, on détermine par calcul une composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, utilisée couramment dans le domaine des céramiques. Cette composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents est utile dans la pratique pour effectuer des calculs et réaliser des comparaisons, mais à cette étape du procédé de fabrication de la céramique, elle ne reflète pas la réalité.

La liste des composés stœchiométriques équivalents est donnée dans la colonne de droite du tableau de la figure 1, et a été établie en supposant que tous les atomes d'Al et d'Y sont sous la forme Al_2O_3 et Y_2O_3 , que les atomes d'oxygène restants sont sous la forme SiO_2 , puis que tous les atomes d'azote N sont sous la forme Si_3N_4 , et que les atomes de Si restants sont sous la forme SiC ; les atomes de carbone libre C_{libre} en excès étant obtenus par différence entre la totalité des atomes de carbone et les atomes de carbone liés à Si dans SiC . On détermine ainsi les teneurs en ajouts de frittage Al_2O_3 et Y_2O_3 , ainsi que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} .

A l'image de cet exemple, les nanopoudres obtenues par les procédés de synthèse connus jusqu'ici présentent une forte teneur en oxygène, qui conduit à une teneur élevée en SiO_2 , et une forte teneur en carbone, qui conduit à une teneur en C_{libre} importante. Or, le carbone est un inhibiteur de densification de la nanopoudre lors du frittage et est une source de défauts, et donc de ruptures dans la céramique finale obtenue. De plus, le SiO_2 est nuisible aux propriétés mécaniques hautes températures de cette céramique.

En raison de leur composition, les nanopoudres synthétisées par les procédés connus présentent de très mauvaises propriétés de stabilité thermique (en moyenne 30% de perte de masse à $1\,500^\circ\text{C}$), et doivent subir nécessairement une étape de recuit avant frittage.

Le procédé de l'invention a pour but de synthétiser une nanopoudre multiéléments stable thermiquement et directement apte au frittage, c'est-à-dire une nanopoudre apte à atteindre rapidement une densité proche de la densité théorique de la céramique que l'on souhaite obtenir, sans avoir subi, 5 préalablement au frittage, une étape de mélange ou de recuit et, de préférence, sans avoir subi un quelconque traitement thermique. Par étape de mélange, on entend désigner une étape de mélange de la nanopoudre avec des ajouts de frittage, comme ceci est fait classiquement, par exemple, à l'aide d'une barbotine.

10 Pour atteindre ce but, l'invention a pour objet un procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ directement apte au frittage, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, comprenant les étapes suivantes :

- on réalise au moyen d'un générateur d'aérosol un aérosol comprenant 15 au moins un précurseur métallique contenant au moins un desdits éléments métalliques, et de l'hexaméthylidisilazane $\text{Si}_2\text{C}_6\text{NH}_{19}$ (HMDS) utilisé comme source principale de Si et comme unique solvant dudit au moins un précurseur métallique,

- on ajoute à cet aérosol du silane SiH_4 ou son équivalent, sous forme gazeuse, de manière à former un mélange réactionnel, et 20

- on procède à une pyrolyse laser dudit mélange réactionnel.

On notera tout d'abord que la formule générique $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ de la nanopoudre multiéléments n'est pas une formule stœchiométrique et que les lettres E, F, et G ont été choisies arbitrairement pour représenter plusieurs 25 éléments métalliques possibles. Ces trois lettres ne sont donc pas des symboles d'élément chimique (contrairement aux lettres C, Si, O... qui sont les symboles du carbone, du silicium, de l'oxygène...).

Par ailleurs, dans l'ensemble du présent mémoire, les indices a, b ou c ont comme seul but d'indiquer la présence ou l'absence de l'élément 30 métallique indicé. Ainsi, ces indices peuvent être soit nuls, soit non nuls et dans ce dernier cas ils sont égaux à 1. Toutefois, comme précisé, au moins un

de ces indices doit être non nul. Lorsqu'un indice est nul, cela signifie que la nanopoudre ne contient pas l'élément indicé, et lorsqu'un indice est non nul (égal à 1), cela signifie que la nanopoudre contient l'élément indicé. Ainsi, une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$, avec a non nul et b et c nuls, est une nanopoudre Si/C/N/E/O , qui contient l'élément métallique E , mais ne contient ni F , ni G .

Dans le procédé de l'invention on n'utilise pas d'isopropanol, contrairement au préjugé technique qui consistait à considérer l'isopropanol comme nécessaire à la bonne dissolution des précurseurs solides dans l'HMDS et à la diminution de la viscosité des mélanges liquides utilisés. En effet, l'HMDS est l'unique solvant utilisé pour dissoudre le ou les précurseurs métalliques, qu'ils soient sous forme solide ou sous forme liquide, et contre toute attente, les synthèses de nanopoudres effectuées par les inventeurs en l'absence d'isopropanol ont montré que les éventuels précurseurs solides se dissolvent parfaitement dans l'HMDS et que la viscosité des solutions obtenues se révèle suffisamment faible pour que ces solutions puissent être utilisées dans un générateur d'aérosol.

En outre, l'absence d'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ présente l'avantage de limiter la teneur en oxygène et en carbone à l'intérieur de la nanopoudre synthétisée, de sorte que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} sont limitées. Cette nanopoudre a donc de par sa composition une bonne stabilité thermique, elle est par ailleurs directement apte au frittage et peut se densifier rapidement.

D'autre part, l'ajout de silane SiH_4 , ou de son équivalent, comme source secondaire de silicium permet d'augmenter la teneur en Si dans la poudre, ce qui favorise la formation de SiC à partir des atomes de Si et des atomes de carbone en excès, et permet de limiter la teneur en C_{libre} .

De plus, les liaisons Si-H du silane, ou de son équivalent, sont susceptibles d'absorber efficacement la radiation du laser utilisé pour la pyrolyse laser, ce qui provoque l'échauffement du mélange réactionnel, et permet de procéder à la pyrolyse de ce mélange à des températures plus élevées qu'en présence d'HMDS sans silane. En conséquence, la décomposition

des précurseurs métalliques est meilleure, et l'ordre local des atomes à l'intérieur des grains de nanopoudre synthétisés s'en trouve amélioré. Une telle structure ordonnée se traduit en particulier par une surface des grains moins sensible à la pollution par adsorption d'O₂ et de H₂O, ce qui contribue à
5 diminuer la teneur en O dans la poudre.

Ainsi, un équivalent du Silane au sens de l'invention est un composé comprenant du silicium et susceptible d'être utilisé pour augmenter les proportions de Si dans la poudre. En particulier, on peut citer comme composés équivalents du silane, les méthylsilanes de formule générale (CH₃)_{4-x}SiH_x,
10 les chlorosilanes de formule générale Cl_{4-x}SiH_x, avec x=1, 2 ou 3, ou le disilane Si₂H₆.

Avantageusement, lesdits éléments métalliques E, F, et G sont choisis parmi les éléments métalliques suivants : aluminium (Al), yttrium (Y), magnésium (Mg), ytterbium (Yb), et lanthane (La). Ces éléments sont en effet
15 de bons éléments d'ajout de frittage pour les céramiques composites du type Si₃N₄/SiC. Préférentiellement, on choisira Al et Y comme éléments métalliques de frittage ou uniquement l'un de ces deux éléments.

On peut citer comme exemples de précurseurs métalliques pouvant être utilisés, seuls ou en combinaison, l'isopropoxyde d'aluminium C₉H₂₁O₃Al, l'isopropoxyde d'yttrium C₉H₂₁O₃Y, l'isopropoxyde d'ytterbium C₉H₂₁O₃Yb et le
20 secbutoxyde d'aluminium C₁₂H₂₁O₃Al.

Selon un mode particulier de mise en œuvre du procédé de l'invention, on ajoute audit aérosol de l'ammoniac NH₃ ou son équivalent sous forme gazeuse. Cet ajout d'ammoniac permet de faire augmenter la teneur en azote
25 dans la poudre. En jouant sur les ajouts d'ammoniac NH₃ et de silane SiH₄ pour former ledit mélange réactionnel, on peut faire varier les proportions d'azote et de silicium dans la poudre, et par exemple ajuster la teneur en Si₃N₄ qui influe sur les propriétés mécaniques de la céramique finale.

Les équivalents de l'ammoniac au sens de l'invention sont des gaz comprenant de l'azote et susceptibles d'être utilisés pour augmenter les
30 proportions d'azote dans la poudre. En particulier, on peut citer comme

composés équivalents de l'ammoniac, le diazote N_2 , la méthylamine CH_3NH_2 ou le protoxyde d'azote N_2O .

L'invention a également pour objet une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, susceptible d'être obtenue par le procédé de synthèse de l'invention, caractérisée en ce qu'elle est directement apte au frittage, sans avoir subi d'étape préalable de mélange ou de recuit, en ce que chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c et O, et en ce qu'elle présente une composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, telle que la teneur en carbone libre C_{libre} est inférieure à 2 % en masse et la teneur en oxyde de silicium SiO₂ est inférieure à 10 % en masse.

La caractéristique selon laquelle chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c et O vient préciser clairement que la nanopoudre revendiquée est une véritable nanopoudre multiéléments. En effet, dans le domaine technique de l'invention, il arrive parfois que l'expression « nanopoudre multiéléments X/Y/Z » soit utilisée abusivement pour décrire une poudre dont chaque grain ne comprend pas l'ensemble des éléments X, Y et Z. On notera d'ailleurs qu'à ce jour, de nombreuses nanopoudres synthétisées par des procédés connus ne sont pas des nanopoudres multiéléments au sens de l'invention. La bonne répartition des divers éléments dans chaque grain, et en particulier la bonne répartition des éléments métalliques d'ajout de frittage (ces éléments sont E, F et G précités, étant rappelé que seuls un ou deux de ces éléments peuvent être présents, selon les valeurs des indices a, b et c, comme indiqué précédemment), permet d'obtenir une nanopoudre apte à être frittée directement et, par la suite, une céramique présentant très peu de défauts de structure et donc de bonnes propriétés. En particulier, meilleure est la structure de la céramique (i.e. peu de défauts, et des grains fins de formes sphériques), meilleures sont ses

propriétés de déformation plastique et plus il est facile de réaliser des pièces en céramique avec une bonne précision, tout en limitant l'étape d'usinage.

Avantageusement, lesdits éléments métalliques E, F, et G sont choisis parmi les éléments métalliques suivants : aluminium (Al), yttrium (Y),
5 magnésium (Mg), ytterbium (Yb), et lanthane (La).

Avantageusement, l'indice c de G_c est nul, donc la nanopoudre ne contient que les deux éléments métalliques de frittage E et F. De plus, avantageusement, les éléments métalliques E et F sont respectivement de l'aluminium Al et de l'Yttrium Y. On obtient en effet avec ces seuls deux
10 éléments de bons résultats (ces résultats sont donnés ci-après).

Avantageusement, la composition chimique de la nanopoudre exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de la composition chimique élémentaire, est telle que la somme des teneurs en Al_2O_3 et Y_2O_3 est supérieure à 3 %. En effet, on constate qu'en
15 deçà de cette valeur, la nanopoudre est plus difficile à fritter.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une nanopoudre multiéléments $Si/C/N/E_a/F_b/G_d/O$ selon l'invention pour la fabrication d'une céramique composite, et un procédé de fabrication d'une céramique composite dans lequel : on synthétise une nanopoudre multiéléments $Si/C/N/E_a/F_b/G_d/O$
20 directement apte au frittage selon le procédé de synthèse de l'invention ; et on fritte directement ladite nanopoudre, c'est-à-dire sans lui faire subir d'étape préalable de mélange ou de recuit (ni, de préférence, de tout autre traitement thermique).

On a constaté que la céramique composite Si_3N_4/SiC obtenue par le
25 procédé précédemment mentionné se distinguait des céramiques connues à ce jour, en particulier par la taille nanométrique de ses grains. L'invention a donc également pour objet une céramique composite de type Si_3N_4/SiC , élaborée à partir d'une nanopoudre multiéléments $Si/C/N/E_a/F_b/G_d/O$, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins
30 a, b ou c étant non nul (i.e. égal à 1) et susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication défini ci-dessus, caractérisée par le fait que les grains

qui la constituent sont de taille nanométrique, c'est à dire inférieure à 100 nanomètres.

La faible taille des grains peut permettre en particulier à la céramique $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ obtenue de présenter une bonne plasticité à haute température, ce qui permet de fabriquer plus facilement (par exemple par formage à chaud) des pièces en céramique avec une bonne précision et de limiter l'étape d'usinage.

Avantageusement, la céramique composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ objet de l'invention présente une densité égale à 100% de sa densité théorique. Une telle densité peut garantir, entre autre, les bonnes performances mécaniques de la céramique.

L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, d'un mode de mise en œuvre particulier du procédé de l'invention, d'un exemple de nanopoudre selon l'invention et d'un exemple d'utilisation de cette nanopoudre pour fabriquer une céramique composite. La description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un tableau dans lequel figurent la composition chimique élémentaire, et la composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, pour une nanopoudres obtenue par un procédé de synthèse connu (nanopoudre B), et une nanopoudre selon l'invention (nanopoudre A) ;

- la figure 2 est une vue en coupe d'un générateur d'aérosol liquide de type « pyrosol » ;

- la figure 3 est une vue en coupe d'un réacteur à l'intérieur duquel un mélange réactionnel croise un laser CO_2 continu ;

- la figure 4 représente des profils de concentration (en pourcentages en masse) pour chaque élément de la nanopoudre, sur cent zones différentes d'un compact de nanopoudre selon l'invention ;

- la figure 5 est un spectre EDS obtenu par spectrométrie dispersive en énergie, réalisé sur un grain de nanopoudre selon l'invention ; et

- la figure 6 est une courbe de densification d'une nanopoudre selon l'invention.

En référence aux figures 2 et 3, on va maintenant décrire un exemple particulier de procédé de synthèse d'une nanopoudre Si/C/N/Al/Y/O. Cette nanopoudre est synthétisée par pyrolyse laser d'un mélange réactionnel obtenu par pulvérisation ultrasonique d'un mélange liquide comprenant de l'HMDS (liquide) et deux précurseurs métalliques : du secbutoxyde d'aluminium $C_{12}H_{21}O_3Al$ (liquide) et de l'isopropoxyde d'yttrium $C_9H_{21}O_3Y$ (sel dissous dans l'HMDS). Dans le cas présent, le mélange liquide était composé de 73,5 % de HMDS, de 11,4 % de $C_{12}H_{21}O_3Al$ et de 15,1 % de $C_9H_{21}O_3Y$. Ce mélange a pu être pulvérisé au moyen d'un générateur d'aérosol de type « pyrosol » communément utilisé, et ce sans problème particulier.

On notera que d'autres types de générateurs d'aérosol peuvent être utilisés pour mettre en œuvre le procédé de synthèse de l'invention, comme par exemple un générateur de type injecteur.

Un générateur d'aérosol de type « pyrosol » est représenté figure 2. Il comprend une enceinte en verre 2 équipée à sa base d'un transducteur ultrasonore 4. Ce transducteur 4 est une pastille piézoélectrique en titanate de baryum de 40 mm de diamètre, dont la fréquence d'accord est d'environ 800 KHz. Il est alimenté par un générateur radiofréquence 6 délivrant une puissance de 100 W. Les oscillations électriques sont transformées par le transducteur 4 en vibrations mécaniques à l'origine d'ondes ultrasonores.

Le mélange liquide précité est introduit dans l'enceinte en verre 2, au niveau du transducteur 4, par le biais d'un tuyau 8. Les ondes ultrasonores émises par le transducteur 4 se propagent à travers le mélange liquide et induisent un phénomène de cavitation dans sa zone subsurfacique. L'explosion des cavités à la surface du mélange liquide conduit à la formation d'un épais brouillard de fines gouttelettes. L'aérosol liquide ainsi formé est ensuite entraîné par un gaz d'entraînement introduit dans l'enceinte 2 par un tuyau 10, vers un réacteur 12 en acier inoxydable représenté figure 3. Ce gaz

d'entraînement comprend de l'ammoniac NH_3 , ce qui permet de favoriser la formation d'une nanopoudre riche en azote N.

De plus, du silane gazeux SiH_4 , formant une source secondaire de Si (la source principale étant l'HMDS), est mélangé aux gouttelettes d'aérosol liquide pour former un mélange réactionnel avant que l'aérosol n'atteigne la zone de réaction située au centre du réacteur 12. Dans le réacteur 12 la pression est contrôlée, ainsi que l'atmosphère qui est de l'argon. Le mélange réactionnel est alors injecté selon la flèche E en partie inférieure du réacteur 12. Le flux de mélange réactionnel 13 croise un laser 11 infrarouge CO_2 émettant à 10,6 micromètres. L'interaction entre le laser et le mélange réactionnel donne naissance à une flamme 14. Les grains de nanopoudre 15 sont produits lors de l'interaction laser/mélange, puis transportés dans un flux gazeux d'argon selon la flèche S vers une chambre de collection munie d'un filtre. On récupère les grains de nanopoudre dans cette chambre.

On notera que pour mieux appréhender certaines étapes du procédé précédemment décrit, il peut être profitable de se référer à deux publications scientifiques qui traitent de la synthèse de nanopoudres par pyrolyse laser et qui ont pour références :

- R. DEZ, F. TÉNÉGAL, C. REYNAUD, M. MAYNE, X. ARMAND, N. HERLIN-BOIME, Laser synthesis of silicon carbonitride powders, structure and thermal stability, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 2969-2979 ; et

- M. CAUCHETIER, X. ARMAND, N. HERLIN, M. MAYNE, S. FUSIL, Si/C/N nanocomposite powders with Al (and Y) additives obtained by laser spray pyrolysis of organometallic compounds, *Journal of materials science*, 34 (1999) 1-8.

Une fois la nanopoudre récupérée, on a d'abord cherché à connaître les profils de concentration (en pourcentage en masse) pour chaque élément de la nanopoudre, sur cent zones différentes d'un compact de nanopoudre. Ces concentrations ont été mesurées au moyen d'une microsonde électronique ou microsonde de Castaing. Par ailleurs, un microscope électronique à balayage a permis de prendre des clichés de la nanopoudre.

Les profils de concentration sont représentés figure 4. On constate immédiatement que les éléments Al, Y et O sont bien présents partout au sein de la nanopoudre. On a pu noter que les pics de densité correspondaient à des grains de plus grande taille sur les photos de microscopie.

5 Ces résultats ont été vérifiés par spectrométrie à sélection en énergie ou *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS) à l'aide d'une nanosonde de 10 nm permettant d'analyser la nanopoudre grain par grain. Un des spectres EDS obtenus, réalisé sur un grain de nanopoudre, est représenté figure 5. Ce spectre confirme que tous les éléments Si, C, N, Y, Al et O sont présents au
10 sein d'un même grain.

La figure 1 est un tableau dans lequel sont indiquées la composition chimique élémentaire et la composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, pour une nanopoudre A obtenue selon le procédé de l'invention précédemment décrit, et pour une nanopoudre
15 B obtenue par un procédé connu. Les compositions chimiques sont données en pourcentages en masse.

Il ressort clairement de ce tableau que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} sont nettement inférieures dans la nanopoudre de l'invention. Ces faibles teneurs associées à la présence de tous les éléments, et en particulier les
20 éléments d'ajout de frittage (Al, Y et O) sur chaque grain de poudre, ont pour première conséquence le fait que la nanopoudre obtenue présente une meilleure stabilité thermique que les nanopoudres (similaires à B) connues à ce jour. En effet, en mesurant cette stabilité par recuit sous atmosphère d'azote, on constate une perte de masse inférieure à 1 % à 1 500°C, tandis
25 qu'avec les nanopoudres connues, la perte de masse à 1 500°C est au moins de 20 %. La deuxième conséquence de ces faibles teneurs en SiO_2 et en C_{libre} est que la nanopoudre de l'invention peut être frittée sans subir de recuit.

La courbe de densification représentée figure 6, a été obtenue en préparant un échantillon de nanopoudre selon l'invention, en disposant cet
30 échantillon dans un moule, et en le soumettant à un frittage par pressage uni-axial (ou frittage HP) sous 35 MPa, avec une rampe de montée en

température de 20°C/min et un palier de 10 minutes à 1 750°C. Dans ces conditions, une densité égale au moins à 99.5 % de la densité théorique de la céramique a été atteinte. On peut donc facilement et rapidement obtenir par frittage une céramique composite du type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ totalement dense à partir
5 de la nanopoudre de l'invention.

Selon une variante de mise en œuvre du procédé de fabrication d'une céramique selon l'invention, le frittage de la nanopoudre peut être réalisé autrement que par pressage uni-axial : on peut par exemple utiliser les techniques bien connues de frittage par pressage isostatique à chaud ou
10 frittage HIP (*Hot Isostatic Pressing*), ou de frittage par plasma d'arc ou frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*).

Les bonnes propriétés physiques des céramiques du type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ fabriquées à partir de la nanopoudre de l'invention, comme leur résistance élevée à la rupture, leur stabilité thermique, leur bonne tenue aux chocs
15 thermiques et leur ténacité élevée, rendent ces céramiques particulièrement appropriées pour des applications industrielles mettant en jeu des contraintes thermiques et mécaniques. Ainsi, ces céramiques peuvent être utilisées dans la réalisation d'un outil de coupe ou de roulements à bille. D'autre part, la faible densité de ces céramiques (sensiblement égale à 3,2) fait qu'elles peuvent
20 également être utilisées dans la réalisation de pièces dans le domaine de l'automobile et de l'aérospatiale, comme les soupapes de moteur, les guides de soupape ou les pistons et rotors de turbocompresseur. Les avantages de ces céramiques par rapport aux métaux sont leur meilleure résistance à l'usure, la réduction des forces de friction, leur faible coefficient d'expansion
25 thermique, leur faible densité et la possibilité de les utiliser à des températures plus élevées.

Enfin, la capacité réfractaire de ces céramiques, leur résistance thermique, et leur stabilité chimique vis-à-vis des métaux fondus leur permettent d'être utilisées pour des pièces de fonderie de l'aluminium, comme
30 les tubes de coulée, les matrices de coulage et les rotors de pompe.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O directement apte au frittage, E, F et G représentant trois
5 éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on réalise au moyen d'un générateur d'aérosol un aérosol comprenant au moins un précurseur métallique contenant au moins un desdits éléments métalliques, et de l'hexaméthylidisilazane Si₂C₆NH₁₉ utilisé comme source
10 principale de Si et comme unique solvant dudit au moins un précurseur métallique,

- on ajoute à cet aérosol du silane SiH₄ ou son équivalent, sous forme gazeuse, de manière à former un mélange réactionnel, et

- on procède à une pyrolyse laser dudit mélange réactionnel.

15 2. Procédé de synthèse selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits éléments métalliques sont choisis parmi Al, Y, Mg, Yb, et La.

3. Procédé de synthèse selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins un précurseur métallique comprend de l'isopropoxyde d'yttrium C₉H₂₁O₃Y.

20 4. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins un précurseur métallique comprend du secbutoxyde d'aluminium C₁₂H₂₁O₃Al.

5. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins un précurseur métallique comprend de
25 l'isopropoxyde d'aluminium C₉H₂₁O₃Al.

6. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on ajoute également audit aérosol de l'ammoniac NH₃ ou son équivalent, sous forme gazeuse.

7. Procédé de fabrication d'une céramique composite, caractérisé en
30 ce que : on synthétise une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O directement apte au frittage, selon le procédé de synthèse de l'une

quelconque des revendications 1 à 6 ; et on fritte directement ladite nanopoudre.

8. Nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, caractérisée en ce qu'elle est directement apte au frittage, sans avoir subi d'étape préalable de mélange ou de recuit, en ce que chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a , F_b , G_c , et O, et en ce qu'elle présente une composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, telle que la teneur en carbone libre est inférieure à 2% en masse, et la teneur en SiO_2 est inférieure à 10% en masse.

9. Nanopoudre selon la revendication 8, caractérisée en ce que les éléments métalliques E, F et G sont choisis parmi Al, Y, Mg, Yb, et La.

10. Nanopoudre selon la revendication 9, caractérisée en ce que les éléments métalliques E et F sont respectivement de l'aluminium Al et de l'Yttrium Y.

11. Nanopoudre selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que l'indice c de G_c est nul, de sorte que la nanopoudre ne contient que les deux éléments métalliques E et F.

12. Nanopoudre selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la composition chimique exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, est telle que la somme des teneurs en Al_2O_3 et Y_2O_3 est supérieure à 3%.

13. Utilisation d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 pour la fabrication d'une céramique composite.

14. Céramique composite de type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ élaborée à partir d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication de la

revendication 7, et caractérisée par le fait que les grains qui la constituent sont de taille inférieure à 100 nanomètres.

15. Céramique composite selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle présente une densité égale au moins à 99,5% de sa densité
- 5 théorique.

1/3

	Composition élémentaire (% masse)							Composition en terme de composés équivalents (% masse)					
	Y	Al	Si	C	N	O	H	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	SiC	SiO ₂	C _{libre}
Nanopoudre A	2.9	0.7	57.1	9.7	22.4	6.5	0.7	3.7	1.3	56.5	27.3	9.6	1.6
Nanopoudre B	1.4	1.6	42.5	32.5	10.8	11.2	-	1.8	3.0	27.2	25.6	17.6	24.8

FIG.1

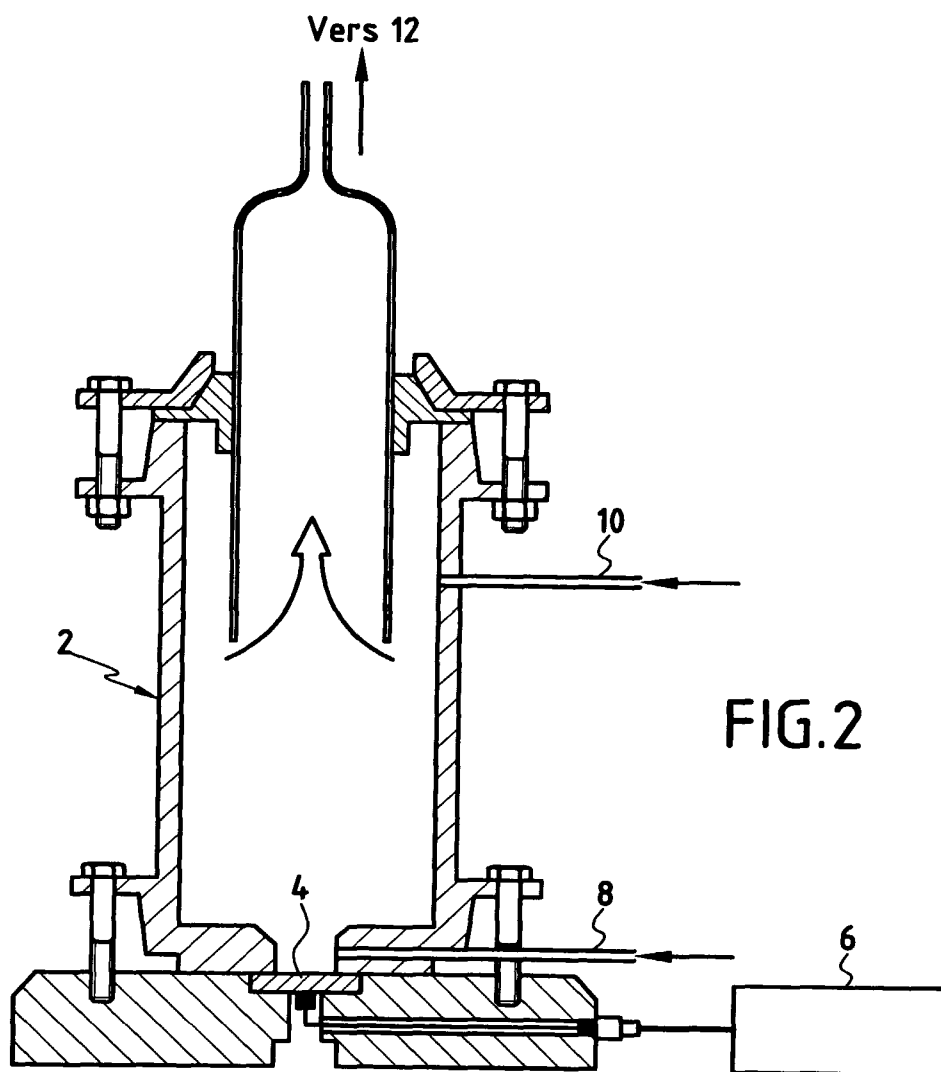
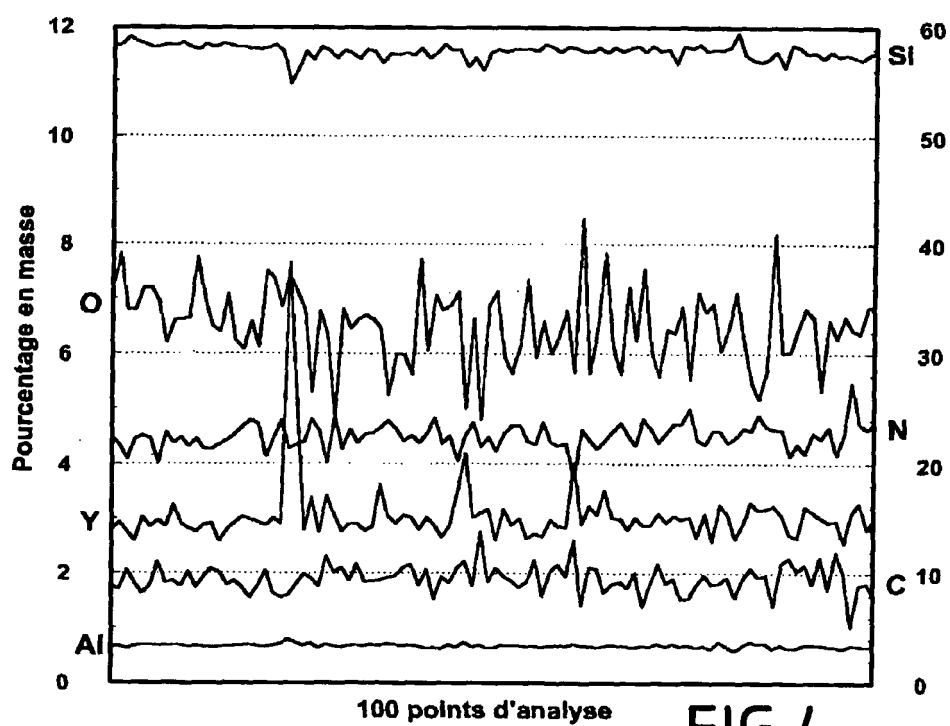
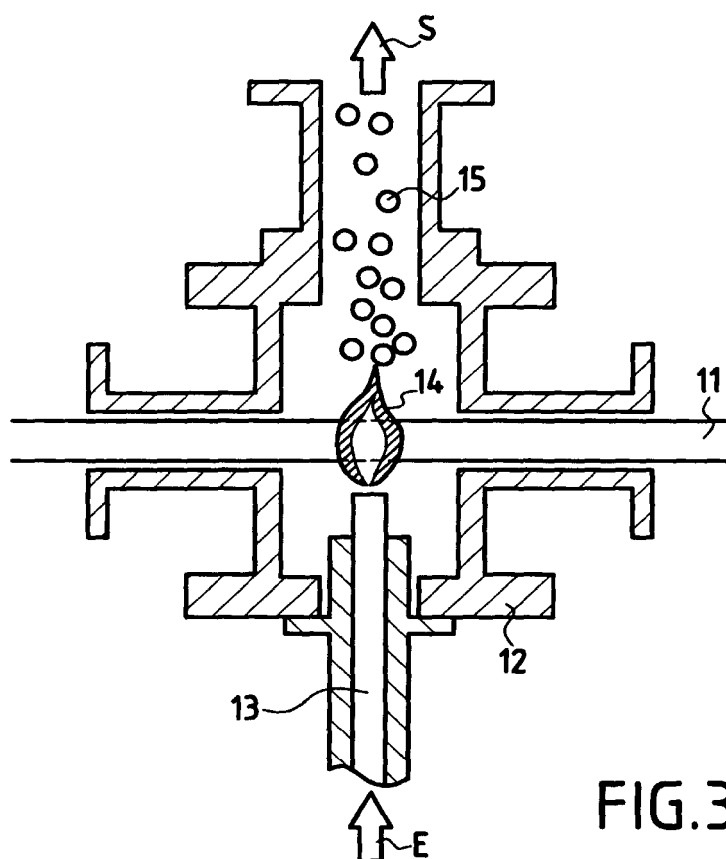


FIG.2

2/3



3/3

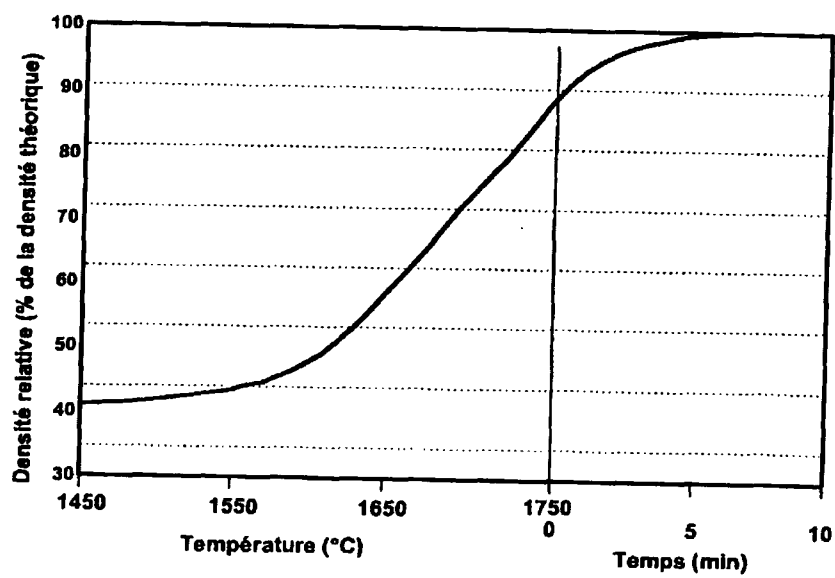
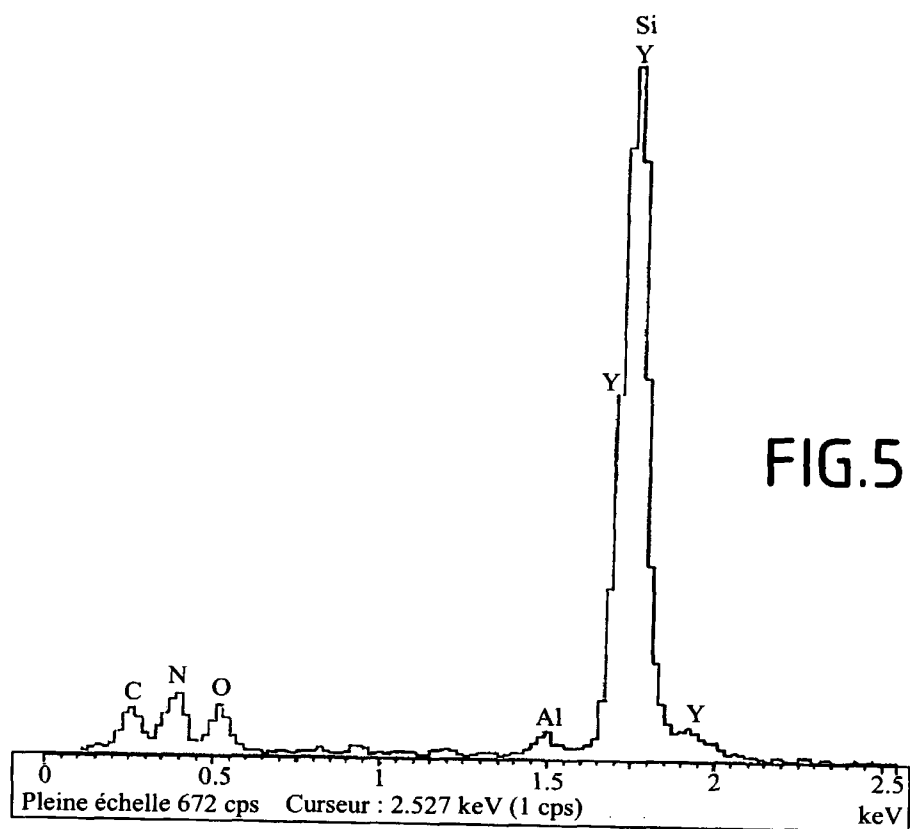


FIG.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000174**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**
IPC 7 C04B35/565 C04B35/584

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MARTINE MAYNE ETAL.: "Chemical Evolution of Laser Formed Si/C/N/Al(+Y)/O Nanopowders with Synthesis Conditions" 9TH CIMTEC-WORLD CERAMICS CONGRESS, CERAMICS GETTING INTO THE 2000'S-PART B, 1999, pages 211-218, XP009033143 FAENZA page 212; figure 1; table 2 ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

29/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M. CAUCHETIER ET AL.: "Si/C/N Nanocomposite Powders with Al (and Y) Additives Obtained by Laser Spray Pyrolysis of Organometallic Compounds" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 34, 1999, pages 5257-5264, XP001194443 cited in the application "Experimental", les exemples HSA100 et HSA103, -----	1-15
Y	B. DOUCEY ET AL.: "SiCN Nanocomposites: Powder Synthesis, Materials Processing and Ductility Assessment" KEY ENGINEERING MATERIALS, vol. 206-213, 2002, pages 1081-1084, XP009033142 the whole document -----	1-15
Y	F. TENEGAL ET AL.: "Local Order Determination in SiCN(AlY) Laser-Synthesized Nanopowders by X-Ray Photoemission Spectroscopy" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 87, no. 11, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 7864-7870, XP002287712 "Experimental and Data Analysis" -----	8-15
Y	DEZ R ET AL: "Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 22, no. 16, December 2002 (2002-12), pages 2969-2979, XP004387518 ISSN: 0955-2219 Les exemples avec HMDS et SiH4: HMDS88, HMDS89, HMDS90, HMDS91 -----	1-15

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C04B35/565 C04B35/584

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>MARTINE MAYNE ETAL.: "Chemical Evolution of Laser Formed Si/C/N/Al(+Y)/O Nanopowders with Synthesis Conditions" 9TH CIMTEC-WORLD CERAMICS CONGRESS, CERAMICS GETTING INTO THE 2000'S-PART B, 1999, pages 211-218, XP009033143 FAENZA</p> <p>page 212; figure 1; tableau 2</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Munro, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	M. CAUCHETIER ET AL.: "Si/C/N Nanocomposite Powders with Al (and Y) Additives Obtained by Laser Spray Pyrolysis of Organometallic Compounds" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 34, 1999, pages 5257-5264, XP001194443 cité dans la demande "Experimental", les exemples HSA100 et HSA103, -----	1-15
Y	B. DOUCEY ET AL.: "SiCN Nanocomposites: Powder Synthesis, Materials Processing and Ductility Assessment" KEY ENGINEERING MATERIALS, vol. 206-213, 2002, pages 1081-1084, XP009033142 le document en entier -----	1-15
Y	F. TENEGAL ET AL.: "Local Order Determination in SiCN(AlY) Laser-Synthesized Nanopowders by X-Ray Photoemission Spectroscopy" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 87, no. 11, 1 juin 2000 (2000-06-01), pages 7864-7870, XP002287712 "Experimental and Data Analysis" -----	8-15
Y	DEZ R ET AL: "Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 22, no. 16, décembre 2002 (2002-12), pages 2969-2979, XP004387518 ISSN: 0955-2219 Les exemples avec HMDS et SiH4: HMDS88, HMDS89, HMDS90, HMDS91 -----	1-15